

## ELECTROLUMINESCENT ELEMENT WITH LEAD BROMIDE SYSTEM LAYERED PEROVSKITE COMPOUND AS LUMINESCENT LAYER

**Publication number:** JP2002299063

**Also published as:**

**Publication date:** 2002-10-11

WO2002082864 (A)

**Inventor:** ERA MASANAO

**Applicant:** JAPAN SCIENCE & TECH CORP

**Classification:**

**- International:** C09K11/06; H01L33/00; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/14;  
H01L51/30; C09K11/06; H01L33/00; H01L51/50; H05B33/10;  
H05B33/14; H01L51/05; (IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06;  
H01L33/00; H05B33/10; H05B33/22

**- European:** H01L51/50E

**Application number:** JP20010104310 20010403

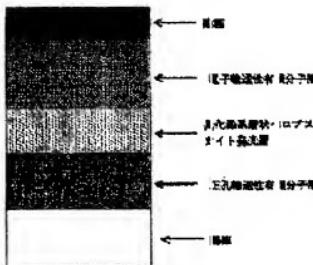
**Priority number(s):** JP20010104310 20010403

[Report a data error](#)

### Abstract of JP2002299063

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electroluminescent element that has lead bromide system layered perovskite as a luminescent layer, is efficient, is drivable at a low voltage and presents luminescent colors ranging from violet to blue.

**SOLUTION:** The element is of a three-layered lamination type, where an organic molecular layer with hole transport properties and an organic molecular layer with electron transport properties hold the lead bromide system layered perovskite luminescent layer in between.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-299063

(P2002-299063A)

(43)公開日 平成14年10月11日(2002.10.11)

(51)IntCl<sup>1</sup>

H 05 B 33/14

C 09 K 11/06

H 01 L 33/00

H 05 B 33/10

識別記号

F I

H 05 B 33/14

6 6 0

C 09 K 11/06

テ-マコ-1<sup>1</sup>(参考)

B 3 K 0 0 7

Z 5 F 0 4 1

H 01 L 33/00

H 05 B 33/10

6 6 0

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特許2001-104310(P2001-104310)

(22)出願日

平成13年4月3日(2001.4.3)

特許法第30条第1項適用申請より 2000年12月20日～21日  
科学技術振興事業団主催の「量子効果等の物理現象  
第4回シンポジウム」において文書をもって充実

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 江良 正直

佐賀県佐賀市本庄町本庄58-1 佐賀大学

西宿舎302

(74)代理人 100087875

弁理士 池井 知

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB05 AB11 AB11

CA01 CB01 DA01 DB03 EB01

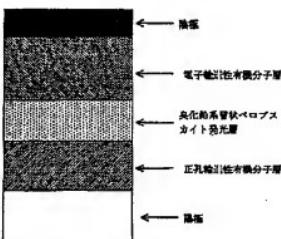
5F041 AA03 AA11 CA48 CA88

(54)【発明の名称】 奥化鉛系層状ペロブスカイト化合物を発光層とした電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 奥化鉛系層状ペロブスカイトを発光層とし、効率が良く低電圧で駆動可能な紫から青色の発光色を呈する電界発光素子を提供する。

【解決手段】 正孔輸送性を有する有機分子層と電子輸送性を有する有機分子層とが奥化鉛系層状ペロブスカイト発光層を挟持している三層構造型の素子とする。



(2)

特開2002-299063

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Aを有機アンモニウム分子として一般式  $A: PbBr_4$  で表わされ、有機アンモニウム分子A層と臭化鉛PbBr<sub>4</sub>層が交互に積層した超格子構造を形成している臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物を発光層とし、正孔輸送性を有する有機分子層と電子輸送性を有する有機分子層とから成る2層のキャリア輸送層が前記臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物の発光層を挟持している三層型構造を有することを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 Aの有機アンモニウム分子が、R-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub> (nは、0または1から6の整数を表わし、Rは、炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、またはラジカルから7員環のシクロアルキル基またはシクロアルケニル基を表わす)で表わされるものであることを特徴とする請求項1の電界発光素子。

【請求項3】 正孔輸送性の有機分子として、フタロシアニン類、ジアミン誘導体、フルオレン誘導体、またはポリチオフェン誘導体を用いることを特徴とする請求項1または請求項2の電界発光素子。

【請求項4】 電子輸送性を有する有機分子として、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ペリレン誘導体、またはキノリノール金属錯体を用いることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかの電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、発光素子の技術分野に属し、特に、臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物を発光層とする新規な電界発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電界発光素子は、電場の印加により物質が発光する現象を利用する素子である。電界発光素子の材料としては、従来より、ガリウム酸素など無機半導体を用いたもののや発光性の有機分子を用いたもののが知られている。最近、ハライド系層状ペロブスカイトも可視領域に発光波長が小さく強度の強い励起子発光を有することから発光デバイスへの応用が期待されている。本発明者らは、以前に、ハライド系層状ペロブスカイトを用いた電界発光素子としてヨウ化鉛系の層状ペロブスカイトを報告したが、その発光色は特に限られている(M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui, and S. Saito, Appl. Phys. Lett., 65, 676-678 (1994))。

【0003】 本発明者らは、ハライド系層状ペロブスカイトを用いる電界発光素子として、この他に、臭化鉛系層状ペロブスカイト系化合物から成る電界発光素子を提案した。臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物は、Aを有機アンモニウム分子とする一般式  $A: PbBr_4$  で表わされ、有機アンモニウム分子A層と臭化鉛PbBr<sub>4</sub>層とが交互に積層した超格子構造を形成することが知られ

ており(David B. Mitzi, "Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials," Progress in Organic Chemistry, Vol. 48, Edited by Kenneth D. Karlin, John W. Ley & Sons, Inc. (1999))、本発明者は、この化合物が紫から青色の領域で強い励起子発光を示すことを見出した(M. Era, N. Kakiyama, T. Ano, and Y. Nagano, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 24, 509-511 (1999))。图6にアルキルアンモニウム分子を有機層とした臭化鉛系層状ペロブスカイトの吸収スペクトルと発光スペクトルの图を示す。アルキルアンモニウム分子のアルキル鎖長に依存して励起子発光ピーク波長が4.00 nmから4.40 nmに変化し、紫から青色の発光色に変化することがわかる。

【0004】 このように臭化鉛系層状ペロブスカイトは、紫から青色にわたる広範囲の発光に有する新しいタイプの電界発光素子を与えるものではあるが、その電極を得るのに比較的大きな駆動電圧が必要とし、また、所定の電流値によって得られる発光強度が低い点において効率が良い点。

## 【0005】

【課題解決しようとする課題】 本発明の目的は、臭化鉛系層状ペロブスカイトを発光層とし、効率が良く低電圧で駆動可能な紫から青色の発光色を有する電界発光素子を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、横りを重ねた能率、臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物から成る発光層にキャリア輸送性を有する有機分子を組み合わせた多層構造の作製に成功し、低電圧で効率のよい電界発光を可能にした。

【0007】 かかるして、本発明に従えば、Aを有機アンモニウム分子として一般式  $A: PbBr_4$  で表わされ、有機アンモニウム分子A層と臭化鉛PbBr<sub>4</sub>層が交互に積層した超格子構造を形成している臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物を発光層とし、正孔輸送性を有する有機分子層とから成る2層のキャリア輸送層が前記臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物の発光層を挟持している三層型構造を有することを特徴とする電界発光素子が提供される。

【0008】 本発明の電界発光素子においては、Aの有機アンモニウム分子は、一般に、式R-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>で表わされ、ここで、nは、0または1から6の整数を表わし、Rは、炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、またはラジカルから7員環のシクロアルキル基またはシクロアルケニル基を表わす。本発明の電界発光素子の特徴として、正孔輸送性の有機分子として、フタロシアニン類、ジアミン誘導体、フルオレン誘導体、またはポリチオフェン誘導体を用い、電子輸送性を有する有機分子として、オキサジアゾール誘導体、ト

(3)

特開2002-2493063

3

4

リアゾール誘導体、ペリレン誘導体、またはキノリノール金属錯体を用いる。

【0009】

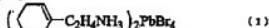
【発明の実施の形態】本発明の電界発光素子は、正孔輸送性を有する有機分子層と電子輸送性を有する有機分子層とから成る2つのキャリア輸送層が、臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物から成る発光層を挟持している三層型構造を有する。図1は、本発明に従う電界発光素子の典型的な横断面を示すものであり、電極(陽極と陰極)間に上記の三層型構造が配置されている。一般に、臭化鉛系層状ペロブスカイト発光層の厚さは、約10～50nmとし、また、正孔輸送性有機分子層および電子輸送層の厚さは、いずれも、約50～100nmになるようにするのが好ましい。

【0010】電界発光素子を構成する各層は、従来より知られた薄膜形成法により作製することができる。キャリア輸送層や電極層は、一般に、真空蒸着法により作製する。また、臭化鉛系層状ペロブスカイト発光層は、スピントロト法により作製するのが好ましい。すなわち、臭化鉛系層状ペロブスカイトの結晶試料、あるいは有機アンモニウム臭化水素酸塩と臭化鉛(PbBr<sub>4</sub>)とを、ジメチルホルムアミド(DMF)やジメチルソルボキシド(DMSO)のような極性溶媒に溶かした溶液からスピントロトすることにより有機アンモニウム分子層と臭化鉛層が交互に積層した超細構造から成る臭化鉛系層状ペロブスカイト層が形成される。

【0011】有機アンモニウム分子としては、有機分子にアンモニアが結合した化学構造から成り、臭化鉛(PbBr<sub>4</sub>)に配位して層状ペロブスカイトを形成し得る各種の化合物が使用可能である。好ましい有機アンモニウム分子は、一般式R-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>を表すことができ、ここで、nは、0または1から6の整数を表わし、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、または5員環から7員環のシクロアルキル基もしくはシクロアルケニル基を表す。かくして、本発明の電界発光素子の発光層に用いる臭化鉛系層状ペロブスカイトの好ましい1例として下記の式(1)で表わされるものが挙げられる。

【0012】

【化1】

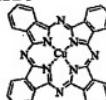


【0013】本発明の電界発光素子のキャリア輸送層のうち正孔輸送性を有する有機分子層に用いられる有機分子は、特に限定されるものではなく、正孔輸送性を示すものとして知られた各種の有機分子(有機化合物)が適用可能である。好ましい正孔輸送性有機分子としては、フタロシアニン類、ジアミン誘導体、フルオレン誘導体またはポリチオフェン誘導体などを挙げることができる。例えば、好ましい正孔輸送性有機分子として下記の

式(2)で表わされる銅フタロシアニンが挙げられる。

【0014】

【化2】

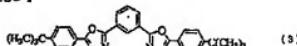


(2)

【0015】本発明の電界発光素子の電子輸送性を有する有機分子層に用いられる有機分子も特に限定されることはなく、電子輸送性を示すものとして知られた各種の有機分子(有機化合物)が適用可能である。「正しい電子輸送性有機分子としては、オキシアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ペリレン誘導体またはキノリノール金属錯体などを挙げができる。例えば、好ましい電子輸送性有機分子として下記の式(3)で表わされるオキシアジアゾール誘導体が挙げられる。

【0016】

【化3】



【0017】以上のように、正孔輸送性を有する有機分子層と電子輸送性を有する有機分子層とともに臭化鉛系層状ペロブスカイト発光層をはさみこんだ三層型構造の素子から成る本発明の電界発光素子には、後記の実施例にも示されるように、低電圧で効率よく発光することができる。この駆動電圧の低下および発光効率の低さの理由は、臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物は「ギャップ」や「イオン化ボテンシャル」が大きいキャリアの注入が困難であったのが、三層構造により解消されたことと推察される。すなわち、1) 有機分子層と積層したことと、陽極からの正孔の注入および陰極からの電子注入が容易になつたため駆動電圧が低下した。<sup>2)</sup> 正孔輸送性分子は、正孔を輸送するだけでなく、電子を輸送する能力が低いため電子を発光層に閉じ込める効率をはたさない。また電子輸送性分子は、電子を輸送するだけでなく、正孔を輸送する能力が低いため正孔を発光層に閉じ込める役割をはたす。その結果、高密度に電子と正孔が発光層に閉じ込められ、効率よく再結合するため発光効率が増大したものと考えられる。

【0018】

【実施例】以下に本発明の特徴を更に明らかにするため実施例を示すが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。実施例として、正孔輸送性の有機分子として前記の式(2)の銅フタロシアニン(CuPc)、電子輸送性の有機分子として前記の式(3)のオキシアジアゾール誘導体(OXD7)を用い前記の式(1)の臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物(CEHPbBr<sub>4</sub>)から

50

(4)

特開2002-299063

6

5

成る発光層を持持した三層型電界発光素子を作製し、その特性評価を行った。また、比較のため真化鉛系層状ペロブスカイトのみからなる単層型素子およびオキサジアゾール誘導体とのみ構層した2層型素子の評価も行った。

【0019】三層型素子は陽極として透明電極のインジウム錫酸化物(ITO)をコートしたガラス板上に鋼フタロシアニン(CuPc)層を真空蒸着法で作製した後、真化鉛系層状ペロブスカイト(CHEPbBr<sub>3</sub>)層をジメチルホルムアミド溶液からスピンドルト、さらにオキサジアゾール(ODX7)層および陰極としてアルミニウムリチウム合金(A1Li)を蒸着することにより作製した。2層型素子はITOをコートした基板上に真化鉛系層状ペロブスカイトをスピンドルトした後、ODX7層およびA1Li陰極を蒸着することにより作製した。単層型素子は、ITOをコートした基板上に真化鉛系層状ペロブスカイトをスピンドルトした後、A1Li陰極を蒸着することにより作製した。三層型素子および2層型素子の素子構造を図2に示す。各々の膜厚は、Veeco社製Dektakを用い、触針法により測定したものである。

【0020】図3に本発明に従う三層型素子の発光スペクトルを示す。410nm附近に真化鉛系層状ペロブスカイトの励起子発光に対応した電界発光が観測されている。このスペクトルより、三層型素子において目的どおり層状ペロブスカイト層の励起子からの発光が得られたことがある。同様の結果は2層型素子においても得られ、真化鉛系層状ペロブスカイトの励起子に起因した発光が観測された。

【0021】真化鉛系層状ペロブスカイト発光層のみがコートされた単層型素子においては、陽極と陰極とが導通してしまい、素子として駆動することができなかつた。このことは、膜質の良い有機分子層と積層することが、陽極と陰極との導通を防ぎ安定に素子を駆動する上で重要であることを示している。

【0022】次に励起子に起因した発光が得られた三層型素子と二層型素子の電流電圧特性を比較した(図4)。100mAの電流を流すのに必要な電圧を比較すると三層型では2.0V、二層型では7.2Vと、三層型の方が3分の1以下の低電圧で素子を駆動できていること

がわかる。

【0023】図5に三層型と二層型の電界発光強度特性を比較したものを示す。高発光強度側で比較すると三層型の素子の方が二層型素子に比べ同じ電流値でもより高い発光強度が得られており効率がよいことがわかる。電流値150mAで比較すると三層型の電界発光強度は二層型の30倍である。これは三層型の素子で単純電流密度あたりの電界発光効率が30倍と非常に高くなっていることを示す。

10 [0024]

【発明の効果】本発明によれば、次のような効果を奏ずることができる。

(1) 真化鉛系層状ペロブスカイトを用いた電界発光素子を、低電圧で効率よく発光させることができること。(2) 電流注入により効率よく真化鉛系層状ペロブスカイトの励起状態を作り出すことができ、励起子発光だけでなく層状ペロブスカイトが励起状態を経由して発現する機能を効率よく電流で駆動することができる。

(3) 質量の良い有機分子層との複層により、既存陰極板20 間の導通を防ぐことができ、安定な素子を構築することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】正孔輸送性を有する有機分子層と電子輸送性を有する有機分子層とにより真化鉛系層状ペロブスカイト発光層をはさみこんだ本発明の三層構造型発光素子の模式図である。

【図2】実施例で作製した三層型素子および二層型素子の模式図である。

【図3】実施例で作製した三層型素子の電界発光スペクトルである。

【図4】実施例で作製した三層型素子と二層型素子の電流・電圧特性を比較した図である。

【図5】実施例で作製した三層型素子と二層型素子の電流・電界発光強度特性を比較した図である。

【図6】アルキルアンモニウム分子を有機層とした真化鉛系層状ペロブスカイトの発光スペクトルおよび吸収スペクトルである。実線が発光スペクトルを、点線が吸収スペクトルを示す。上方に示す式は層状ペロブスカイトの化学式であり、式中のnの値はアルキルアンモニウム分子のアルキル鎖の炭素数を示す。

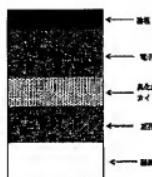
30

40

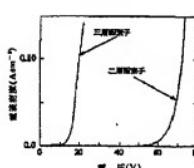
(5)

特開2002-299063

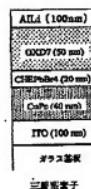
【図1】



【図4】

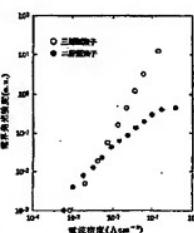


【図2】

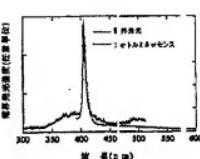


三層構造子

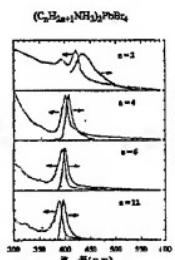
【図5】



【図3】



【図6】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
H 05 B 33/22

識別記号

P I  
H 05 B 33/22

マークト (参考)

3  
○